

DOCKET NO.: 256241US0PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Naoto OHTA, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP03/00631

INTERNATIONAL FILING DATE: January 24, 2003

FOR: ANODE MATERIAL FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

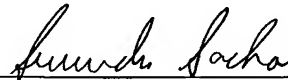
Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

| <u>COUNTRY</u> | <u>APPLICATION NO</u> | <u>DAY/MONTH/YEAR</u> |
|-----------------------|------------------------------|------------------------------|
| Japan | 2002-017270 | 25 January 2002 |
| Japan | 2002-319227 | 01 November 2002 |

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP03/00631. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number

22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

PCT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

KAJI, Yoshiyuki
Recruit Shin Osaka BLDG.
14-22, Nishinakajima 5-chome,
Yodogawa-ku
Osaka-shi, Osaka 532-0011
Japan

RECEIVED

JUN. - 7. 2003

KAJI &
Associates

| | |
|--|--|
| Date of mailing (day/month/year) 09 May 2003 (09.05.03) | IMPORTANT NOTIFICATION |
| Applicant's or agent's file reference F9222 | |
| International application No. PCT/JP03/00631 | |
| International publication date (day/month/year) Not yet published | |
| Applicant TOYO TANSO CO., LTD. et al | International filing date (day/month/year) 24 January 2003 (24.01.03) Priority date (day/month/year) 25 January 2002 (25.01.02) |

- The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
- An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

| <u>Priority date</u> | <u>Priority application No.</u> | <u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u> | <u>Date of receipt of priority document</u> |
|-------------------------|---------------------------------|---|---|
| 25 Janu 2002 (25.01.02) | 2002-17270 | JP | 24 Apr 2003 (24.04.03) |
| 01 Nove 2002 (01.11.02) | 2002-319227 | JP | 24 Apr 2003 (24.04.03) |

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 338.90.90

Authorized officer

Yukari NAKAMURA (Fax 338 9090)

Telephone No. (41-22) 338 8022

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

19.02.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 1月25日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-017270

[ST.10/C]:

[JP2002-017270]

出 願 人

Applicant(s):

東洋炭素株式会社

REC'D 24 APR 2003

WIPO

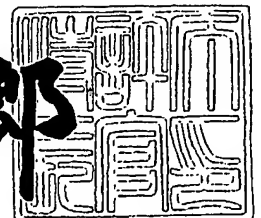
PCT

**PRIORITY
DOCUMENT**SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1 (a) OR (b)

2003年 4月 1日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3022214

| | |
|----------|--|
| 【書類名】 | 特許願 |
| 【整理番号】 | 20125089 |
| 【提出日】 | 平成14年 1月25日 |
| 【あて先】 | 特許庁長官 殿 |
| 【国際特許分類】 | H01M 4/02 |
| 【発明の名称】 | リチウムイオン二次電池用負極材 |
| 【請求項の数】 | 12 |
| 【発明者】 | |
| 【住所又は居所】 | 香川県三豊郡大野原町中姫 2 1 8 1 - 2 東洋炭素株式 会社内 |
| 【氏名】 | 太田 直人 |
| 【発明者】 | |
| 【住所又は居所】 | 香川県三豊郡大野原町中姫 2 1 8 1 - 2 東洋炭素株式 会社内 |
| 【氏名】 | 長岡 勝秀 |
| 【発明者】 | |
| 【住所又は居所】 | 香川県三豊郡大野原町中姫 2 1 8 1 - 2 東洋炭素株式 会社内 |
| 【氏名】 | 星 和人 |
| 【発明者】 | |
| 【住所又は居所】 | 香川県三豊郡大野原町中姫 2 1 8 1 - 2 東洋炭素株式 会社内 |
| 【氏名】 | 野▲崎▼ 秀彦 |
| 【発明者】 | |
| 【住所又は居所】 | 香川県三豊郡大野原町中姫 2 1 8 1 - 2 東洋炭素株式 会社内 |
| 【氏名】 | 東城 哲朗 |
| 【発明者】 | |
| 【住所又は居所】 | 香川県三豊郡大野原町中姫 2 1 8 1 - 2 東洋炭素株式 |

会社内

【氏名】 曾我部 敏明

【特許出願人】

【識別番号】 000222842

【氏名又は名称】 東洋炭素株式会社

【代理人】

【識別番号】 100089196

【弁理士】

【氏名又は名称】 梶 良之

【選任した代理人】

【識別番号】 100104226

【弁理士】

【氏名又は名称】 須原 誠

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014731

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9702752

【包括委任状番号】 0000589

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 リチウムイオン二次電池用負極材

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 熱可塑性樹脂の炭素化物が黒鉛粉末に被覆された被覆黒鉛粉末を原料とするリチウムイオン二次電池用負極材であって、前記被覆黒鉛粉末が以下の（１）、（２）の特性を満たすものであることを特徴とするリチウムイオン二次電池用負極材。

（１）脱着等温線から見た B J H 法による I U P A C 定義のメソ孔の量が 0.01 cc/g 以下であること。

（２）レーザー散乱式粒度分布測定器で測定した平均粒子径が $10 \sim 50 \mu\text{m}$ で、前記平均粒子径に対する標準偏差の比 (σ/D) が 0.02 以下であること。

【請求項 2】 前記被覆黒鉛粉末が、波長 514.7 nm のラマンスペクトル分析における 1580 cm^{-1} に対する 1360 cm^{-1} のピーク強度比 $R = I_{1360} / I_{1580}$ が 0.35 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池用負極材。

【請求項 3】 前記被覆黒鉛粉末が、 400°C 、空気流量 3 l/min の雰囲気中で 1 時間酸化させた場合の酸化消耗率が $2 \text{ wt}\%$ 以上であることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池用負極材。

【請求項 4】 前記被覆黒鉛粉末が、窒素原子を吸着質とした B E T 比表面積が $1 \sim 4 \text{ m}^2/\text{g}$ であることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池用負極材。

【請求項 5】 前記被覆黒鉛粉末が、元素分析における H/C 値が 0.01 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池用負極材。

【請求項 6】 前記被覆黒鉛粉末が、平均粒子径の異なる二種類の被覆黒鉛粉末の混合物であることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池用負極材。

【請求項 7】 前記混合物が、平均粒子径 $15 \sim 25 \mu\text{m}$ の黒鉛粉末と平均粒子径 $8 \sim 15 \mu\text{m}$ の黒鉛粉末の混合粉末であり、その配合割合が、平均粒子径

15～25 μm ／平均粒子径8～15 μm で50～90 wt %／50～10 wt %であることを特徴とする請求項6に記載のリチウムイオン二次電池用負極材。

【請求項8】 前記黒鉛粉末の学振法を用いた平均面間隔 d_{002} 値が0.3380 nm以下、L(112)が5 nm以上であることを特徴とする請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用負極材。

【請求項9】 前記黒鉛粉末の水銀圧入法による気孔径0.012～40 μm の累積気孔量に比較して、前記被覆黒鉛粉末の累積気孔量の増加量が5%以上であることを特徴とする請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用負極材。

【請求項10】 前記被覆黒鉛粉末の前記メソ孔の量が、前記黒鉛粉末のメソ孔の量の60%以下であることを特徴とする請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用負極材。

【請求項11】 前記被覆黒鉛粉末が、炭素化収率20 wt %以下の熱可塑性樹脂の炭素化物が黒鉛粉末100重量部に対して10重量部以下の割合で被覆されたものであることを特徴とする請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用負極材。

【請求項12】 前記熱可塑性樹脂が、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンのいずれか若しくはこれらの混合物である請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用負極材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はリチウムイオン二次電池に用いる負極に関するものであり、特に可逆容量を低下させることなく高効率を達成させることが可能であり、また、充電初期に電解液の分解が顕著でその使用が制限されていたプロピレンカーボネート系の電解液でも使用可能なリチウムイオン二次電池用負極材に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

電子機器の小型軽量化に伴い、これを駆動させる電池の高エネルギー密度化の要求が強まっている。中でも高電圧、高エネルギー密度で繰返し充電可能なリチ

ウムイオン二次電池の開発が盛んとなっている。リチウムイオン二次電池はリチウムイオンを吸蔵放出可能な正極と負極、及び非水電解質を含有する電解液とからなる。負極材には樹脂炭のような低結晶性の炭素材料からメソフェーズ小球体やコークスを黒鉛化した人造黒鉛、さらには天然黒鉛のような黒鉛化度の高い材料が用いられているが、高エネルギー密度への要求から黒鉛化度の高いものが望まれている。ところが、天然黒鉛を含め黒鉛化が進行した材料では放電容量は理論値に近いことが分かってはいるものの充電初期における電解液の負極上での分解に伴う不可逆容量が一般的に数十mA h/g以上と大きく、本二次電池の高性能化を図る上で大きな障害となっていた。特にプロピレンカーボネートを電解液に用いる場合には負極上で電解液の著しい分解が生じるためにその使用が大きく制限されていた。

【0003】

こうした、電解液の分解による不可逆容量の低減を目的として、例えば、特開平4-370662号公報や特開平5-335016号公報には負極材として、黒鉛粒子の表面を有機物の炭素化物で被覆した材料が開示されている。また、特開平10-59703号公報には石油ピッチやコールタールピッチの炭素化物の炭素質粉末への被覆方法が開示されている。また、特開平11-204109号公報には黒鉛粒子の表面を化学蒸着処理法により炭素層として被覆した材料が開示されている。この他、黒鉛粒子の表面酸化による方法や、 NF_3 プラズマ処理による効率の改善法が第41回電池討論会要旨集2E12(2000)に開示されている。特に、特開平11-204109号公報にはプロピレンカーボネートを電解液に用いた場合の不可逆容量低減の効果が示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、例えば特開平4-370662号公報や特開平5-335016号公報、特開平10-59703号公報に記載されている負極材は、黒鉛粉末に対する炭素化物の被覆量が実質的に10wt%以上と多く、X線広角回折測定においても負極材の多層構造に対応する二つの回折線が明瞭に現れることが記されている。このような場合には特開平9-213328号公報に記載されている

ように放電容量の低下を招き、黒鉛本来の容量を発現することができない場合が多い。この特開平9-213328号公報には黒鉛粒子100重量部に12重量部以下の炭素化物が被覆されることを特徴とする負極材及びその製造法が開示されているが、粉碎などの粉体加工工程を含むためにその処理は煩雑である。特開平11-204109号公報に開示されている負極材は黒鉛粉末表面を均質に覆っているため実質的には比表面積が $1\text{ m}^2/\text{g}$ 以下と小さい。一般に比表面積の小さい負極は急速充放電特性が悪く、またバインダ樹脂との混和性の問題から電極作製時の銅箔への塗布性も悪くなる傾向にあるという問題を有している。また、芳尾ら(Journal of Electrochemical Society誌、第147号、1245頁、1995)によれば同様の被覆が検討されているが、被覆量の増大とともに放電容量が低下することがデータとして示されており、この場合も特開平4-370662号公報や特開平5-335016号公報と同様の問題を内在していると考えられる。表面酸化の手法は放電容量の増大の目的もあり広く検討されているがその効果が安定して発揮されないという問題を抱えており、また NF_3 プラズマ処理による効率の改善法は基礎検討の段階である。

【0005】

本発明は、可逆容量を低下させることなく高効率を達成させることが可能であり、また、不可逆容量を低減させ、充電初期に電解液の分解が顕著でその使用が制限されていたプロピレンカーボネート系の電解液でも使用可能なリチウムイオン二次電池用負極材を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記課題を解決すべく黒鉛粉末へ炭素化物を被覆した各種材料の特性を検討した結果、リチウムイオン二次電池用負極材としての上記問題点に関する改善効果が単に核となる黒鉛粉末に炭素化物が被覆されていれば発現するというものではなく、黒鉛粉末及び皮膜の特性と被覆状態に大きく依存していることを見出した。即ち、本発明は、熱可塑性樹脂の炭素化物が黒鉛粉末に被覆された被覆黒鉛粉末を原料とするリチウムイオン二次電池用負極材であって、前記被

覆黒鉛粉末が、脱着等温線から見たBJH法によるIUPAC定義のメソ孔の量が 0.01 cc/g 以下であり、且つ、レーザー散乱式粒度分布測定器で測定した平均粒子径が $10\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ で、前記平均粒子径に対する標準偏差の比(σ/D)が 0.02 以下であるという特性を満たすものであることを特徴とする。

熱可塑性樹脂の炭素化物の被覆により、メソ孔の量が 0.01 cc/g 以下になっているため、電解液の分解に伴う不可逆容量を低減させることができる。メソ孔の量が 0.01 cc/g より大きいと、不可逆容量は改善されない。

また、平均粒子径が $10\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ であるため、熱可塑性樹脂の炭素化物を十分に被覆することができ、負極材とセパレータとの密着性が向上し、電池の安全性を確保できる。ここで、平均粒子径が $10\text{ }\mu\text{m}$ よりも小さい場合には比表面積が大きくなり炭素化物の被覆が不十分になるとともに電池の安全性を低下させる要因となる。逆に平均粒子径が $50\text{ }\mu\text{m}$ よりも大きい場合には負極の平面性が低下しセパレータとの密着性が低下する。また、この平均粒子径に対する標準偏差の比(σ/D)が 0.02 以下であるため、熱可塑性樹脂の炭素化物被覆の効果が十分に発揮され、不可逆容量を大幅に低減させることができる。 σ/D が 0.02 より大きい場合は効果が十分に発揮されず、不可逆容量はあまり改善されない。

【0007】

また、本発明のリチウムイオン二次電池用負極材は、前記被覆黒鉛粉末が、波長 514.7 nm のラマンスペクトル分析における 1580 cm^{-1} に対する 1360 cm^{-1} のピーク強度比 $R = I_{1360}/I_{1580}$ が 0.35 以下であるものが好ましい。

波長 514.7 nm のラマンスペクトル分析における 1580 cm^{-1} に対する 1360 cm^{-1} のピーク強度比 $R = I_{1360}/I_{1580}$ が 0.35 以下であるため不可逆容量の低減が図れる。

【0008】

また、本発明のリチウムイオン二次電池用負極材は、前記被覆黒鉛粉末が、 400°C 、空気流量 3 l/min の雰囲気中で1時間酸化させた場合の酸化消耗率が $2\text{ wt}\%$ 以上であるものが好ましい。

酸化消耗率が2wt%以上の膜質の皮膜とすることで、不可逆容量を大きく低減させることができ、プロピレンカーボネートに対する耐性を向上させることができる。

【0009】

また、本発明のリチウムイオン二次電池用負極材は、前記被覆黒鉛粉末が、窒素原子を吸着質としたBET比表面積が $1 \sim 4 \text{ m}^2/\text{g}$ であるものが好ましい。

一般に、比表面積が小さいと、高速充放電特性が損なわれるとともに、電極作製時の銅箔への塗布性に問題が生じる。一方、比表面積が大きいと、電解液との反応面積が大きくなり、本来の目的を達成できないとともに安全性も損なわれる。したがって、好ましい比表面積の範囲としては $1 \sim 4 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、より好ましくは $1 \sim 3 \text{ m}^2/\text{g}$ である。

【0010】

また、本発明のリチウムイオン二次電池用負極材は、前記被覆黒鉛粉末が、元素分析におけるH/C値が0.01以下であるものが好ましい。

H/C値が0.01以下であるため、不可逆容量の低減が図れる。ここで、Hは水素原子を示し、Cは炭素原子を示し、H/C値は、表層と核を包含する多相構造に含まれる全体の炭素質物にH/C原子比の平均値として与えられる。

【0011】

また、本発明のリチウムイオン二次電池用負極材は、被覆黒鉛粉末が、平均粒子径の異なる二種類の被覆黒鉛粉末の混合物であることが好ましい。そして、混合物が、平均粒子径 $15 \sim 25 \mu\text{m}$ の黒鉛粉末と平均粒子径 $8 \sim 15 \mu\text{m}$ の黒鉛粉末の混合粉末であり、その配合割合が、平均粒子径 $15 \sim 25 \mu\text{m}$ /平均粒子径 $8 \sim 15 \mu\text{m}$ で $50 \sim 90 \text{ wt}\%$ / $50 \sim 10 \text{ wt}\%$ であることが好ましい。

平均粒子径が $10 \sim 50 \mu\text{m}$ で、この平均粒子径に対する標準偏差の比(σ/D)が0.02以下の範囲で二種類の平均粒子径の異なる黒鉛粉末の混合物を用いることが好ましい。平均粒子径としては小さいものが、 $8 \mu\text{m} \sim 15 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $10 \mu\text{m} \sim 13 \mu\text{m}$ であり、大きいものが、 $15 \mu\text{m} \sim 25 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $18 \mu\text{m} \sim 22 \mu\text{m}$ である。このような混合黒鉛粉末に熱可塑性樹脂の炭素化物を被覆した負極材とすることにより、負極としての充填量を多く

することができるとともに、電池の用途に応じて電気化学的特性を損なわずに比表面積をコントロールすることが可能である。

【0012】

また、本発明のリチウムイオン二次電池用負極材は、前記黒鉛粉末の学振法を用いた平均面間隔 d_{002} 値が 0.3380 nm 以下、 $L(112)$ が 5 nm 以上であることが好ましい。

放電容量を高めるために平均面間隔 d_{002} 値は 0.3380 nm 以下であることが、 $L(112)$ は 5 nm 以上であることが好ましい。好ましい範囲としては、 d_{002} 値が 0.3370 nm 以下、 $L(112)$ は 10 nm 以上が好ましく、より好ましくは、 d_{002} 値が 0.3360 nm 以下、 $L(112)$ は 15 nm 以上である。

【0013】

また、本発明のリチウムイオン二次電池用負極材は、前記黒鉛粉末の水銀圧入法による気孔径 $0.012\sim40\text{ }\mu\text{m}$ の累積気孔量に比較して、前記被覆黒鉛粉末の累積気孔量の増加量が 5% 以上であるものが好ましい。加えて、前記被覆黒鉛粉末の前記メソ孔の量が、前記黒鉛粉末のメソ孔の量の 60% 以下であるものが好ましい。

熱可塑性樹脂の炭素化物の被覆により被覆黒鉛粉末表面は、メソ孔より大きい孔の量が多くなる一方メソ孔量が減少するようになる。メソ孔より大きい孔の量が増加することで電解液の粒子内への浸透がより容易になる。一方、メソ孔量が減少するために電解液の分解に伴う不可逆容量の低減が可能である。すなわち、本発明における被覆とは粒子表面ではなく細孔内部の被覆であるといえる。

【0014】

また、本発明のリチウムイオン二次電池用負極材は、前記被覆黒鉛粉末が、炭素化収率 $20\text{ wt}\%$ 以下の熱可塑性樹脂の炭素化物が黒鉛粉末 100 重量部に対して 10 重量部以下の割合で被覆されたものであることが好ましい。

このような被覆により、被覆黒鉛粉末の表面の X 線回折における回折線の変化を実質上ないものとする。

【0015】

また、本発明のリチウムイオン二次電池用負極材は、前記熱可塑性樹脂が、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンのいずれか若しくはこれらの混合物であるものが好ましい。

【0016】

【発明の実施の形態】

本発明で使用される黒鉛粉末はX線回折装置を用いた学振法による平均面間隔 d_{002} 値が 0.3380 nm 以下、 $L(112)$ が 5 nm 以上のものである。放電容量を高めるために平均面間隔 d_{002} 値は 0.3380 nm 以下であることが、 $L(112)$ は 5 nm 以上であることが望まれる。好ましい範囲としては d_{002} 値が 0.3370 nm 以下、 $L(112)$ は 10 nm 以上が好ましく、 d_{002} 値が 0.3360 nm 以下、 $L(112)$ は 15 nm 以上がより好ましい。粒子形状は特に問われないが銅板への塗工性、リチウムイオン拡散性の観点から球形状が好ましい。天然黒鉛などは鱗片状の場合が多いが、この場合には粒子複合化装置、例えば奈良機械製作所（株）社製のハイブリダイゼーションシステムやホソカワミクロン（株）社製のメカノフュージョンシステムなどを用いて球形にすることができる。

【0017】

この黒鉛粉末に炭素化収率が $20\text{ wt}\%$ 以下の熱可塑性樹脂の炭素化物が黒鉛粉末 100 重量部に対し 10 重量部以下になるように被覆する。被覆する熱可塑性樹脂は炭素化収率が $20\text{ wt}\%$ 以下のものであれば特に制限はないが、例えば、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリ塩化ビニリデン（PVDC）、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリエチレン（PE）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリビニルピロリドン（PVP）が挙げられ、特に好ましくはポリ塩化ビニル（PVC）、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリビニルピロリドン（PVP）などを単独若しくは混合して使用することができる。こうした被覆によりX線回折における回折線は実質上変化しない。学振法による平均面間隔 d_{002} 値の増加量が 0.0005 nm 以下であれば、核である黒鉛粒子の有する容量を有効に活用することができる。

【0018】

黒鉛粉末と熱可塑性樹脂との混合は、乾式にてV型混合機など公知の混合装置を用いればよい。均一な混合が好ましいが、せん断力などにより黒鉛粒子が破壊されない範囲であればボールミルやハンマーミルなどの装置を利用することも可能である。

【0019】

混合物の焼成は、通常、窒素やアルゴンなどの不活性ガス雰囲気下で行う。焼成の温度は炭素化が完了する温度であればよいが、通常700℃以上、好ましくは750℃以上であり、好ましくは1100℃以下、より好ましくは1000℃以下、特に好ましくは950℃以下である。温度が低すぎると炭素化が不十分で電極活物質としての性能が十分に得られず、また、温度が高すぎると結晶性が高く電解液を分解しやすくなり不可逆容量の低下という本来の目的から好ましくない。昇温速度は特に問われないが、10～500℃/h、好ましくは20～100℃/hである。

【0020】

以上のようにして、熱可塑性樹脂の炭化物で被覆された被覆黒鉛粉末は、水銀圧入法による気孔径0.012 μm ～40 μm の累積気孔量が被覆前に比べて5%以上増加する。そして、窒素原子を吸着質とした細孔分布解析においてt-ブロット法によるIUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) 定義のミクロ孔が実質的に零であり、同時に脱着等温線から見たBJH法による同定義のメソ孔の量が0.01cc/g以下、且つ、この値が被覆前の量の60%以下となる。ここで、ミクロ孔及びメソ孔は、塊状黒鉛粒子群中に存在する細孔のことであり、一般的な分類であるIUPACによれば、細孔の径が50nmを越えるものをマクロ孔、細孔の径が2nm～50nmの範囲のものをメソ孔、細孔の径が2nmよりも小さいものをミクロ孔として区別している。また、BJH (Barrett-Joyner-Halenda) 法とは、ポア形状を円柱状と仮定して、ポア表面積の積算値がBET比表面積に最も近い値となるように解析を行う手法であり、以下の式1に従うものである。

【0021】

【式 1】

$$v_{12} = \frac{(r_K + \Delta t)^2}{r^2} V_{12} + C_x \Delta t \sum_{r_{\max}} S(r) \Delta r \quad (1) \text{ 式}$$

【0022】

ここで、 v_{12} は相対圧を x_1 から x_2 に変化させたとき（但し、 $x_1 < x_2$ ）の吸着量の増加分、 r_K は求める孔半径の平均値、 Δt は多分子吸着層の厚みの変化量、 r はポア半径の平均値、 V_{12} はポア半径 r_1 から r_2 の間の孔体積、 C_x は変数（但し、0.75、0.80、0.85、0.90から選択）、 S はポア表面積である。

【0023】

得られた熱可塑性樹脂の炭素化物で被覆された被覆黒鉛粉末は焼成後粉碎工程を経ることなく、簡単な篩がけによる粒度調整の後、バインダとともにこのバインダを溶解しうる溶剤を用いて分散塗料化が可能である。バインダとしては、電解液等に対して安定である必要があり、耐候性、耐薬品性、耐熱性、難燃性等の観点から各種の材料が使用される。具体的には、シリケート、ガラスのような無機化合物や、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1,1-ジメチルエチレンなどのアルカン系ポリマー、ポリブタジエン、ポリイソプレンなどの不飽和系ポリマー、ポリスチレン、ポリメチルスチレン、ポリビニルピリジン、ポリ-N-ビニルピロリドンなどのポリマー鎖中に環構造を有するポリマーが挙げられる。他の具体例としては、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリメタクリル酸ブチル、ポリアクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチル、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミドなどのアクリル誘導体系ポリマー、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素系樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリビニリデンシアニドなどのCN基含有ポリマー、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコールなどのポリビニルアルコール系ポリマー、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンなどのハロゲン含有ポリマー、ポリアニリンなどの導電性ポリマーなどが使用できる。

【0024】

また上記のポリマーなどの混合物、変成体、誘導体、ランダム共重合体、交互共重合体、グラフト共重合体、ブロック共重合体などであっても使用できる。これらの樹脂の重量平均分子量は、通常10,000～3,000,000、好ましくは100,000～1,000,000程度である。低すぎると塗膜の強度が低下する傾向にある。一方高すぎると粘度が高くなり電極の形成が困難になることがある。好ましいバインダとしては、フッ素系樹脂、CN基含有ポリマーが挙げられ、より好ましくはポリフッ化ビニリデンである。

【0025】

バインダの使用量は、熱可塑性樹脂の炭素化物が被覆された被覆黒鉛粉末100重量部に対して、通常0.1重量部以上、好ましくは1重量部以上であり、また通常30重量部以下、好ましくは20重量部以下である。バインダの量が少なすぎると電極の強度が低下する傾向にあり、バインダの量が多すぎるとイオン伝導度が低下する傾向にある。本発明における溶剤としては、用いるバインダを溶解しうるものを適宜選択すればよく、例えばN-メチルピロリドンや、ジメチルホルムアミドを挙げることができ、好ましくはN-メチルピロリドンである。塗料中の溶剤濃度は、少なくとも10wt%であり、通常20wt%以上、好ましくは30wt%以上、さらに好ましくは35wt%以上である。また、上限としては、通常90wt%以下、好ましくは80wt%以下である。溶剤濃度が10wt%以下であると塗布が困難になることがあり、90wt%以上であると塗布膜厚を上げることが困難になると共に塗料の安定性が悪化することがある。

【0026】

【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明は以下の実施例になんら限定されるものではない。

【0027】

(実施例1)

学振法による平均面間隔 d_{002} が0.3354nm、結晶子の三次元的大きさを示す $L(112)$ が27nm、平均粒子径20 μ mである天然黒鉛粉100重量部にポリビニルアルコール粉末50重量部を混合機を用いて室温にて10分間

、乾式混合した。この混合した黒鉛粉末を黒鉛製のルツボに移し蓋をして窒素気流中で900℃まで300℃/hで昇温、900℃で1時間保持した後冷却し63 μmの篩目の篩を通して、平均粒子径24 μmに対する標準偏差の比(σ/D)が0.012、メソ孔量が0.0051 cc/gである表面を炭素化物で被覆された被覆黒鉛粉末を得た。この被覆黒鉛粉末をポリフッ化ビニリデン樹脂からなるバインダの量が10 wt %となるようN-メチルピロリドンを経剤としてスラリーを調整した。このスラリーを銅箔に塗布後、充分に溶剤を揮発させ、ロールプレスを用いて大凡の密度が1.0 g/cm³になるように圧延して負極を得た。この負極を用いて、三極セルを作製した。対極、参照極にはリチウム金属を用い、電解液には1M-LiClO₄を含むエチレンカーボネート(EC)/ジメチルカーボネート(DMC)(=1/1 vol %)を用いた。得られた三極セルを1.56 mA cm⁻²の電流密度で4 mVまで定電流充電し、その後定電圧で電流値が0.02 mA cm⁻²になるまで充電し、その後1.56 mA cm⁻²の電流密度で1.5 Vまで放電させた。

【0028】

(実施例2)

ポリビニルアルコール粉末の配合量を25重量部とする以外は実施例1と同様の処方で平均粒子径24 μmに対する標準偏差の比(σ/D)が0.015、メソ孔量が0.0083 cc/gである炭素化物で被覆された被覆黒鉛粉末を得、実施例1と同様の電気化学測定を行った。

【0029】

(実施例3)

ポリビニルアルコール粉末の配合量を75重量部とする以外は実施例1と同様の処方で平均粒子径24 μmに対する標準偏差の比(σ/D)が0.0085、メソ孔量が0.0060 cc/gである炭素化物で被覆された被覆黒鉛粉末を得、実施例1と同様の電気化学測定を行った。

【0030】

(実施例4)

実施例3と同様に作製した被覆黒鉛粉末を使用し、電解液に1M-LiClO

4を含むEC/プロピレンカーボネート(PC) (=3/1 v o l %) を使用した以外は実施例1と同様の方法で電気化学測定を行った。

【0031】

(実施例5)

学振法による平均面間隔 d_{002} が 0.3354 nm、結晶子の三次元的大きさを示す $L(112)$ が 27 nm、平均粒子径 $12 \mu\text{m}$ の天然黒鉛粉 50 重量部に対し、学振法による平均面間隔 d_{002} が 0.3354 nm、結晶子の三次元的大きさを示す $L(112)$ が 27 nm、平均粒子径 $24 \mu\text{m}$ の天然黒鉛粉を 50 重量部混合した混合粉末を使用した以外は実施例1と同様の処方で平均粒子径 $19 \mu\text{m}$ に対する標準偏差の比 (σ/D) が 0.011、メソ孔量が 0.0083 cc/g である炭素化物で被覆された被覆黒鉛粉末を得、実施例1と同様の電気化学測定を行った。

【0032】

(実施例6)

学振法による平均面間隔 d_{002} が 0.3355 nm、結晶子の三次元的大きさを示す $L(112)$ が 27 nm、平均粒子径 $19 \mu\text{m}$ で天然黒鉛粉 100 重量部に実施例1と同じ処理を施し、平均粒子径 $23 \mu\text{m}$ に対する標準偏差の比 (σ/D) が 0.008、メソ孔量が 0.0055 cc/g である炭素化物で被覆された被覆黒鉛粉末を得、実施例1と同様の電気化学測定を行った。

【0033】

(比較例1)

ポリビニルアルコール粉末の配合量を 10 重量部とする以外は実施例1と同様の処方で平均粒子径 $24 \mu\text{m}$ に対する標準偏差の比 (σ/D) が 0.018、メソ孔量が 0.0135 cc/g である炭素化物で被覆された被覆黒鉛粉末を得、実施例1と同様の電気化学測定を行った。

【0034】

(比較例2)

ポリビニルアルコール粉末の配合量を 200 重量部とする以外は実施例1と同様の処方で平均粒子径 $24 \mu\text{m}$ に対する標準偏差の比 (σ/D) が 0.007、

メソ孔量が 0.0055 cc/g 、R 値が 0.41 である炭素化物で被覆された被覆黒鉛粉末を得、実施例 1 と同様の電気化学測定を行った。

【0035】

(比較例 3)

乾式混合後の熱処理を実施例 1 よりも低い 600°C で行った以外は実施例 1 と同様の処方で平均粒子径 $24 \mu\text{m}$ に対する標準偏差の比 (σ/D) が 0.012 、メソ孔量が 0.0050 cc/g 、R 値が 0.37 、 H/C が 0.02 である炭素化物で被覆された被覆黒鉛粉末を得、実施例 1 と同様の電気化学測定を行った。

【0036】

(比較例 4)

乾式混合後の熱処理を実施例 1 よりも高い 1300°C で行った以外は実施例 1 と同様の処方で平均粒子径 $24 \mu\text{m}$ に対する標準偏差の比 (σ/D) が 0.012 、メソ孔量が 0.0063 cc/g で、 400°C 、空気流量 3 l/min の雰囲気中で 1 時間酸化させた場合の酸化消耗率が $0.13 \text{ wt}\%$ である炭素化物で被覆された被覆黒鉛粉末を得、実施例 1 と同様の電気化学測定を行った。

【0037】

(比較例 5)

比較例 4 と同様に作製した被覆黒鉛粉末を使用し、電解液に 1M-LiClO_4 を含む EC/プロピレンカーボネート (PC) ($=3/1 \text{ vol}\%$) を使用した以外は実施例 1 と同様の方法で電気化学測定を行った。

【0038】

(比較例 6)

学振法による平均面間隔 d_{002} が 0.3356 nm 、結晶子の三次元的大きさを示す $L(112)$ が 19 nm 、平均粒子径 $6.1 \mu\text{m}$ である天然黒鉛粉を使用した以外、実施例 1 と同様の処方により、平均粒子径 $8.2 \mu\text{m}$ に対する標準偏差の比 (σ/D) が 0.032 、メソ孔量が 0.0202 cc/g である炭素化物で被覆された被覆黒鉛粉末を得、実施例 1 と同様の電気化学測定を行った。

【0039】

(比較例 7)

実施例 1 に使用した天然黒鉛粉に、炭素化物を被覆することなく使用し、この黒鉛粉末をポリフッ化ビニリデン樹脂からなるバインダの量が 10 wt % となるよう N-メチルピロリドン を溶剤としてスラリーを調整した。このスラリーを銅箔に塗布後、十分に溶剤を揮発させ、ロールプレスを用いて大凡の密度が 1.0 g/cm^3 になるように圧延して負極を得た。この負極を用いて、三極セルを作製した。対極、参照極にはリチウム金属を用い、電解液に 1 M-LiClO_4 を含む EC/プロピレンカーボネート (PC) ($=3/1 \text{ vol \%}$) を使用した。得られた三極セルを 1.56 mA cm^{-2} の電流密度で 4 mV まで定電流充電し、その後定電圧で電流値が 0.02 mA cm^{-2} になるまで充電し、その後 1.56 mA cm^{-2} の電流密度で 1.5 V まで放電させた。

【0040】

各種測定データの一覧表を表 1 に示す。

【0041】

【表 1】

| | 被覆量 重量部 | 累積気孔量増加率 % | メソ孔量 cc/g | メソ孔変化率 (被覆後/被覆前)% | BET比表面積 m ² /g | σ/D | R | H/C | 酸化消耗率 wt% | 電解液 | 放電容量 mAh/g | 初期効率 % | 不可逆容量 mAh/g |
|-------|------------|---------------|--------------|----------------------|------------------------------|------------|------|-------|--------------|--------|---------------|-----------|----------------|
| 実施例 1 | 5 | 30.5 | 0.0051 | 28.3 | 2.3 | 0.012 | 0.24 | <0.01 | 2.96 | EC/DMC | 358 | 92.1 | 28.2 |
| 実施例 2 | 2 | 9.3 | 0.0083 | 46.1 | 3.0 | 0.015 | 0.27 | <0.01 | 1.81 | EC/DMC | 358 | 90.4 | 38.1 |
| 実施例 3 | 8 | 10.7 | 0.0060 | 33.3 | 2.5 | 0.009 | 0.32 | <0.01 | 3.53 | EC/DMC | 354 | 91.1 | 34.5 |
| 実施例 4 | 8 | 10.7 | 0.0060 | 33.3 | 2.5 | 0.009 | 0.32 | <0.01 | 3.53 | EC/PC | 360 | 89.2 | 43.6 |
| 実施例 5 | 5 | 11.5 | 0.0083 | 29.5 | 3.1 | 0.011 | 0.24 | <0.01 | 2.84 | EC/DMC | 360 | 93.2 | 26.3 |
| 実施例 6 | 5 | 15.3 | 0.0055 | 20.9 | 1.6 | 0.008 | 0.24 | <0.01 | 2.77 | EC/DMC | 365 | 93.4 | 25.9 |
| 比較例 1 | 1 | 0.2 | 0.0135 | 75.0 | 3.7 | 0.018 | 0.20 | <0.01 | 0.13 | EC/DMC | 357 | 87.4 | 51.3 |
| 比較例 2 | 23 | -13.2 | 0.0055 | 30.6 | 1.7 | 0.007 | 0.41 | <0.01 | 19.9 | EC/DMC | 340 | 90.8 | 37.2 |
| 比較例 3 | 5 | 17.4 | 0.0050 | 27.8 | 2.6 | 0.012 | 0.37 | 0.02 | 1.00 | EC/DMC | 361 | 85.2 | 62.5 |
| 比較例 4 | 5 | 21.4 | 0.0063 | 35.0 | 2.4 | 0.012 | 0.12 | <0.01 | 0.13 | EC/DMC | 357 | 87.6 | 50.4 |
| 比較例 5 | 5 | 21.4 | 0.0063 | 35.0 | 2.4 | 0.012 | 0.12 | <0.01 | 0.13 | EC/PC | 321 | 20.8 | 1222.3 |
| 比較例 6 | 5 | 21.8 | 0.0202 | 23.2 | 7.6 | 0.032 | 0.21 | <0.01 | 2.13 | EC/DMC | 350 | 80.0 | 87.5 |
| 比較例 7 | 0 | - | 0.0180 | - | 5.4 | 0.014 | 0.18 | <0.01 | 0.26 | EC/PC | 361 | 82.2 | 78.2 |

【 0 0 4 2 】

表 1 に示すように、IUPAC 定義のメソ孔量が 0.01 cc/g 以下、平均粒子径に対する標準偏差 0.02 以下、 R 値が 0.35 以下とすることで、初期効率が向上するとともに、不可逆容量が低下することがわかる。また、酸化消耗率を 2 wt\% 以上とすることによって、プロピレンカーボネート系の電解液に対しての耐性を持たせることが可能となり、プロピレンカーボネート系の電解液での使用が可能となる。

【 0 0 4 3 】

【発明の効果】

本発明に係るリチウムイオン二次電池用負極材は以上のように構成されており、可逆容量を低下させることなく高効率を達成させることが可能であり、また、不可逆容量を低減させ、充電初期に電解液の分解が顕著でその使用が制限されていたプロピレンカーボネート系の電解液でも使用可能となる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 可逆容量を低下させることなく高効率を達成させることが可能であり、また、充電初期に電解液の分解が顕著でその使用が制限されていたプロピレンカーボネート系の電解液でも使用可能なりチウムイオン二次電池用負極材を提供する。

【解決手段】 炭素化収率が20wt%以下の熱可塑性樹脂の炭素化物が黒鉛粉末100重量部に対し10重量部以下になるように被覆された黒鉛粉末を主原料とするリチウムイオン二次電池用負極材であって、前記熱可塑性樹脂により被覆された黒鉛粉末が、水銀圧入法による気孔径 $0.012\mu\text{m}\sim 40\mu\text{m}$ の累積気孔量が前記熱可塑性樹脂被覆前に比べて5%以上増加し、IUPAC定義の脱着等温線から見たBJH法による同定義のメソ孔の量が 0.01cc/g 以下且つこの量が前記熱可塑性樹脂被覆前の量の60%以下であるとともに、レーザー散乱式粒度分布測定器で測定した平均粒子径が $10\sim 50\mu\text{m}$ で該平均粒子径に対する標準偏差の比(σ/D)が0.02以下であることを特徴とする。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000222842]

1. 変更年月日 1990年 8月 8日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市西淀川区竹島5丁目7番12号

氏 名 東洋炭素株式会社